

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 7 月 15 日 (15.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/059671 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01G 9/038 (74) 代理人: 杉村 興作 (SUGIMURA, Kosaku); 〒100-0013 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号霞山ビルディング Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016585
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-377128
2002 年 12 月 26 日 (26.12.2002) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8340 東京都中央区京橋1丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大月 正珠 (OT-SUKI, Masashi) [JP/JP]; 〒187-8531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP). 堀川 泰郎 (HORIKAWA, Yasuro) [JP/JP]; 〒187-8531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ADDITIVE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION OF ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(54) 発明の名称: 電気二重層キャパシタの非水電解液用添加剤及び非水電解液電気二重層キャパシタ

(57) Abstract: An additive for nonaqueous electrolytic solutions of electric double layer capacitors which is composed of a phosphazene derivative represented by the following formula (I): $R^1_3P = N-X \dots$ (I) (wherein R^1 independently represents a halogen element or a monovalent substituent; and X represents an organic group containing at least one element selected from the group consisting of carbon, silicon, nitrogen, phosphorous, oxygen and sulfur) is disclosed. The additive has a high dissolving power for a supporting salt and a low viscosity. A nonaqueous electrolyte electric double layer capacitor which comprises an electrolytic solution containing such an additive and has excellent high-rate characteristics is also disclosed.

(57) 要約: 本発明は、支持塩の溶解能力が高く且つ粘度が低い、下記式(I): $R^1_3P = N-X \dots$ (式
中、 R^1 は、それぞれ独立してハロゲン元素又は一価の置換基を表し; Xは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素及
び硫黄からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す) で表されるホスファゼン誘導体よりな
る電気二重層キャパシタの非水電解液用添加剤、並びに該添加剤を含有する電解液を備え、ハイレート特性に優れ
た非水電解液電気二重層キャパシタに関する。

WO 2004/059671 A1

明 細 書

電気二重層キャパシタの非水電解液用添加剤
及び非水電解液電気二重層キャパシタ技術分野

本発明は、電気二重層キャパシタの非水電解液用添加剤及び該添加剤を非水電解液に添加した非水電解液電気二重層キャパシタに関し、特に支持塩の溶解能力が高く且つ粘度が低い電気二重層キャパシタの非水電解液用添加剤及びハイレート特性（急速充放電特性）に優れた非水電解液電気二重層キャパシタに関するものである。

背景技術

非水電解液電気二重層キャパシタは、分極性電極と電解質との間に形成される電気二重層を利用したコンデンサであり、1970年代に開発製品化され、1980年代に揺籃期を迎え、1990年代から成長展開期を迎えた製品である。かかる非水電解液電気二重層キャパシタは、電極表面において電解液から電氣的にイオンを吸着するサイクルが充放電サイクルである点で、物質移動を伴う酸化還元反応のサイクルが充放電サイクルである電池とは異なる。このため、非水電解液電気二重層キャパシタは、電池と比較して、瞬間充放電特性に優れ、充放電を繰り返してもこの瞬間充放電特性は殆ど劣化しない。また、非水電解液電気二重層キャパシタにおいては、充放電時に充放電過電圧がないため、簡単でかつ安価な電気回路で足りる。更に、残存容量が分かり易く、 $-30\sim 90^{\circ}\text{C}$ の広範囲の温度条件下に亘って耐久温度特性を有し、無公害性である等、電池に比較して優れた点が多いため、近年地球環境に優しい新エネルギー貯蔵製品として脚光を浴びている。

前記電気二重層キャパシタは、正・負の分極性電極と電解質とを有するエネルギー貯蔵デバイスであり、前記分極性電極と電解質との接触界面においては、極めて短い距離を隔てて正・負の電荷が対向して配列し、電気二重層を形成している。電解質は、電気二重層を形成するためのイオン源としての役割を担うため、分極性電極と同様に、エネルギー貯蔵デバイスの基本特性を左右する重要な物質である。該電解質としては、従来、水系電解液、非水電解液及び固体電解質等が知られているが、電気二重層キャパシタのエネルギー密度の向上の点から、高い作動電圧を設定可能な非水電解液が特に脚光を浴び、実用化が進んでいる。かかる非水電解液としては、例えば、炭酸カーボネート（炭酸エチレン、炭酸プロピレン等）、 γ -ブチロラクトン等の高誘電率の有機溶媒に、 $(C_2H_5)_4P \cdot BF_4$ や、 $(C_2H_5)_4N \cdot BF_4$ 等の溶質（支持塩）を溶解させた非水電解液が現在実用化されている。

しかし、これらの非水電解液においては、溶媒の引火点が低く、非水電解液電気二重層キャパシタが発熱等により発火した際に、電解液に引火し、電解液表面に炎が燃え広がるため、危険性が高いという問題があった。また、非水電解液電気二重層キャパシタの発熱につれ、前述の有機溶媒をベースとする非水電解液が気化・分解してガスを発生したり、発生したガスによって非水電解液電気二重層キャパシタの破裂が起こったり、発火して非水電解液に引火し、電解液表面に炎が燃え広がるため、危険性が高いという問題があった。

これに対し、特定のホスファゼン誘導体を電解液に添加することにより、電解液の発火・引火の危険性を大幅に減じた非水電解液電気二重層キャパシタが知られている（特開2001-217152号公報、特開2001-217154号公報参照）。該電気二重層キャパシタにおいては、ホスファゼン誘導体から誘導される窒素ガス或いはハロゲンガス等の作用によって、前記非水電解液に自己消火性ないし難燃性が付与され、発火・引火の危険性が低減されている。また、ホスファゼン誘導体を構成するリンには、電気二重層キャパシタを構成する高分子

材料の連鎖分解を抑制する作用があるため、発火・引火の危険性が効果的に低減されている。

しかしながら、特開2001-217152号公報、特開2001-217154号公報に記載の環状ホスファゼン誘導体は、支持塩を溶かす能力が極めて乏しいものが多く、該環状ホスファゼン誘導体を非水電解液に多量に添加した場合、電解液のイオン導電率が低下して電気伝導率が低下するため、電気二重層キャパシタの急速放電特性及び急速充電特性が劣る。近年、研究が盛んな電気自動車の補助電源用の電気二重層キャパシタには、急発進（急速放電）特性やブレーキ時のエネルギー回生（急速充電）特性が求められるため、電解液に環状ホスファゼン誘導体を多量に添加した電気二重層キャパシタは、難燃性付与には効果的ではあるものの、電気自動車の補助電源用電気二重層キャパシタとしては更なる急速充放電の安定性に課題があった。また、かかる傾向は、室温よりも低温において顕著であるため、特に低温環境下での急速放電及び急速充電特性に問題があった。

一方、特開2001-217152号公報、特開2001-217154号公報に記載の鎖状ホスファゼン誘導体は、支持塩を溶解する能力は充分であるが、環状ホスファゼン誘導体に比べて粘度が若干高く、このため、該鎖状ホスファゼン誘導体を電解液に添加すると、電気二重層キャパシタの電気伝導率が低下する傾向がある。電気伝導率の低下は、上記の急速放電及び急速充電特性の低下の原因となるため、電解液に鎖状ホスファゼン誘導体を添加した電気二重層キャパシタも、急速放電及び急速充電特性に問題があった。

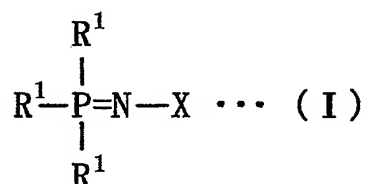
発明の開示

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、支持塩の溶解能力が高く且つ粘度が低い電気二重層キャパシタの非水電解液用添加剤及び該添加剤を非水電解液中に含有しハイレート特性（急速充放電特性）に優れた非水電解液電

気二重層キャパシタを提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定の鎖状ホスファゼン誘導体が、低粘度で且つ高い支持塩溶解能力を有し、該ホスファゼン誘導体を非水電解液電気二重層キャパシタの電解液に添加することにより、該電気二重層キャパシタの急速放電特性及び急速充電特性が向上することを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明の電気二重層キャパシタの非水電解液用添加剤は、下記式(I)で表されるホスファゼン誘導体よりなることを特徴とする。

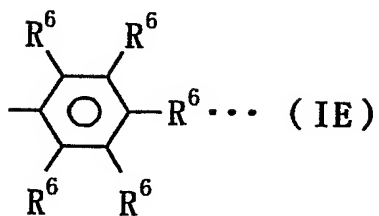
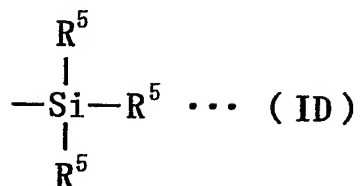
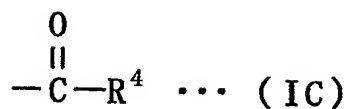
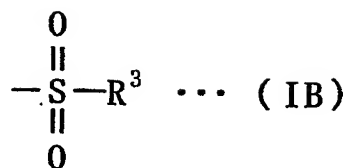
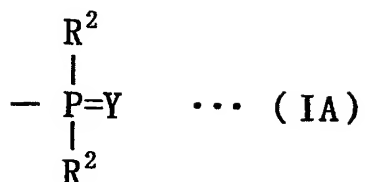


(式中、 R^1 は、それぞれ独立してハロゲン元素又は一価の置換基を表し；Xは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素及び硫黄からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。)

本発明の電気二重層キャパシタの非水電解液用添加剤の好適例においては、前記式(I)の R^1 の少なくとも1つがハロゲンである。ここで、該ハロゲンはフッ素であるのが特に好ましい。

本発明の電気二重層キャパシタの非水電解液用添加剤の他の好適例においては、前記式(I)の R^1 が、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキル基、アリール基、アシル基、アミノ基、アルキルチオ基及びアリールチオ基の何れかである。

本発明の電気二重層キャパシタの非水電解液用添加剤の他の好適例においては、前記式(I)のXが、下記式(IA)、式(IB)、式(IC)、式(ID)及び式(IE)の何れかで表される。



〔式(IA)、式(IB)、式(IC)、式(ID)及び式(IE)において、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立してハロゲン元素又は一価の置換基を表し； Y は、酸素、硫黄、又は炭素、ケイ素、窒素及びリンからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。〕

また、本発明の非水電解液電気二重層キャパシタは、上記電気二重層キャパシ

タの非水電解液用添加剤及び支持塩を含有する非水電解液と、正極と、負極とを備えたことを特徴とする。

本発明の非水電解液電気二重層キャパシタの好適例においては、前記非水電解液中の前記ホスファゼン誘導体の含有量が1.0体積%以上である。ここで、前記非水電解液中の前記ホスファゼン誘導体の含有量は、支持塩の劣化防止の観点から2体積%以上がより好ましく、電解液に難燃性を付与する観点から5体積%以上が更に好ましく、電解液に不燃性を付与する観点から10体積%以上が特に好ましい。

発明を実施するための最良の態様

以下に、本発明を詳細に説明する。

<電気二重層キャパシタの非水電解液用添加剤>

本発明の電気二重層キャパシタの非水電解液用添加剤は、上記式(I)で表されるホスファゼン誘導体よりなる。該ホスファゼン誘導体は、鎖状構造であるため比誘電率が高く、支持塩の溶解能力が高い。また、電気陰性度の高いハロゲンを直接リン又は硫黄に結合させた化合物は、非常に低粘度である。このため、該ホスファゼン誘導体を含む非水電解液は、イオン導電率が高く、該非水電解液を用いた非水電解液電気二重層キャパシタは、急速充電特性及び急速放電特性に優れる。

また、従来の非水電解液に、上記ホスファゼン誘導体を含有させることにより、ホスファゼン誘導体から誘導される窒素ガス及びリン酸エステル等の作用によって、非水電解液電気二重層キャパシタの熱暴走時に優れた安全性が付与され、発火等の危険性を低減することが可能となる。また、リンには、電気二重層キャパシタを構成する高分子材料の連鎖分解を抑制する作用があるため、効果的に電気二重層キャパシタの安全性を向上させることができる。

更に、非水電解液電気二重層キャパシタにおいては、非水電解液中の電解液或

いは支持塩の分解又は反応によって生成する化合物が、電極及びその周辺部材を腐食させたり、また、この分解又は反応により支持塩自体の量が減少するので、電気特性に支障をきたし、キャパシタの性能を悪化させると考えられる。一方、ホスファゼン誘導体は、電解液或いは支持塩の分解又は反応を抑制し（特にPF₆塩に対して有効に働く）、安定化に寄与する。したがって、従来の非水電解液に、ホスファゼン誘導体を添加することにより、電気特性を維持しつつ、劣化を防止することが可能となる。

上記式(I)で表されるホスファゼン誘導体の25℃での粘度は、4.5 mPa·s (cP) 以下であれば特に制限はないが、導電性の向上及び低温特性の向上の観点からは、3.8 mPa·s (cP) 以下が好ましく、2.9 mPa·s (cP) 以下がより好ましい。ここで、本発明において、粘度は、粘度測定計[R型粘度計Model RE500-SL、東機産業(株)製]を用い、1 rpm、2 rpm、3 rpm、5 rpm、7 rpm、10 rpm、20 rpm及び50 rpmの各回転速度で120秒間づつ測定し、指示値が50～60%となった時の回転速度を分析条件とし、その際に測定した値である。

上記式(I)で表されるホスファゼン誘導体の支持塩の飽和溶解量は、例えば、(C₂H₅)₄N·BF₄を支持塩とした場合、該ホスファゼン誘導体1000 mL当り1.5～3.0 molであり、導電性及び低温特性をより好適に向上させる観点からは、2 mol以上であるのが好ましい。

上記式(I)において、R¹は、独立してハロゲン元素又は一価の置換基を示し、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適であり、これらの中でも、低粘度である点で特にフッ素が好ましい。一方、一価の置換基としては、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキル基、アリール基、アシル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基等が挙げられる。これらの中でも、調製が容易な点で、アルコキシ基、フェノキシ基、アミノ基が好ましい。

前記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキ

シ基等や、二重結合を含むアリルオキシ基等の他、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。前記フェノキシ基としては、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、メトキシフェノキシ基等が挙げられる。前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。前記アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が挙げられる。前記アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。前記アミノ基としては、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アジリジル基、ピロリジル基等が挙げられる。前記アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基等が挙げられる。前記アリールチオ基としては、フェニルチオ基、トリルチオ基、ナフチルチオ基等が挙げられる。

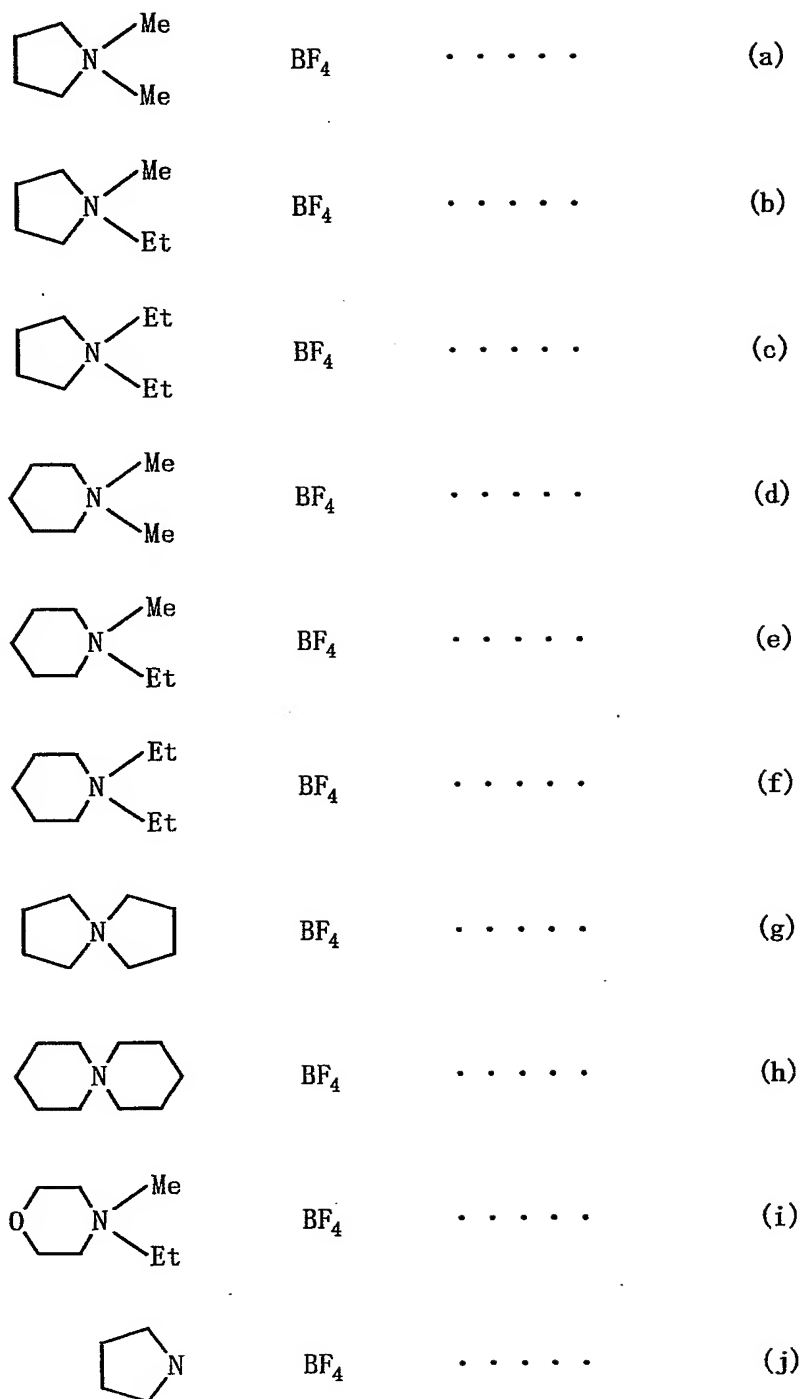
上記一価の置換基中の水素元素は、ハロゲン元素で置換されていてもよい。また、式(I)の R^1 は、総て同一の種類の置換基でもよく、それらの内の幾つかが異なる種類の置換基でもよい。特に R^1 のうち少なくとも1つがハロゲンである場合、難燃性が向上する点でより好ましく、更にそのハロゲンがフッ素である場合、低粘度である点で特に好ましい。

上記式(I)において、Xとしては、上記式(IA)～(IE)の何れかで表される構造を有する有機基が好ましい。但し、式(IA)～(IE)において、 $R^2 \sim R^6$ は、それぞれ独立してハロゲン元素又は一価の置換基を表す。ここで、 $R^2 \sim R^6$ としては、式(I)の R^1 で述べたのと同様のハロゲン元素及び一価の置換基が何れも好適に挙げられる。 R^2 、 R^5 、 R^6 は、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でも、互いに異なる種類でもよく、また、互いに結合して環を形成してもよい。また、Yとしては、例えば、NR (Rは、アルキル基、アルコキシル基、フェニル基等を表す。以下同様。)基、酸素、硫黄、又は炭素、リン、ホウ素、ケイ素等の元素を含む基等が挙げられ、これらの中でもNR基、酸素、硫黄が好ましい。

<非水電解液電気二重層キャパシタ>

本発明の非水電解液電気二重層キャパシタは、上述した電気二重層キャパシタの非水電解液用添加剤及び支持塩を含有する非水電解液と、正極と、負極とを備える。非水電解液に含まれる支持塩としては、従来公知のものから選択できるが、電解液における電気伝導性等が良好な点で、四級アンモニウム塩が好ましい。該四級アンモニウム塩は、前記電解液において、電気二重層を形成するためのイオン源としての役割を担う溶質であり、電解液の電気伝導性等の電気特性を効果的に向上させることが可能な点で、多価イオンを形成し得る四級アンモニウム塩が好ましい。

前記四級アンモニウム塩としては、例えば、 $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $\text{CH}_3(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{ClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{AsF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{SbF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{BCH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 等が好適に挙げられる。また、これらの四級アンモニウム塩の陰イオン部（例えば、 $\cdot \text{BF}_4$ 、 $\cdot \text{ClO}_4$ 、 $\cdot \text{AsF}_6$ 等）を、 $\cdot \text{PF}_6$ で置き換えたヘキサフルオロリン酸塩も好ましい。これらの中でも、分極率を大きくすることで、溶解度を向上させることができる点では、異なるアルキル基がN原子に結合した四級アンモニウム塩が好ましい。更に、前記四級アンモニウム塩としては、例えば、以下の式(a)～(j)で表わされる化合物等も好適に挙げられる。ここで、式(a)～(j)において、Meはメチル基を、Etはエチル基を表わす。



これらの四級アンモニウム塩の中でも、特に、高い電気伝導性を確保する点か

らは、陽イオンとして $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ や、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ 等を発生し得る塩が好ましい。また、式量が小さい陰イオンを発生し得る塩が好ましい。これらの四級アンモニウム塩は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

式(I)で表されるホスファゼン誘導体は、上述のように支持塩の溶解能力が高く、低粘度であるため、電解液のイオン導電率が向上する。そのため、該電解液を用いた本発明の非水電解液電気二重層キャパシタは、電気伝導率が高く、急速放電特性及び急速充電特性に優れ、また低温特性にも優れる。

前記支持塩の非水電解液に対する配合量としては、前記電解液（溶媒成分）1 Lに対し、0.5～1.5 molが好ましく、0.5～1.0 molがより好ましい。配合量が0.5 mol未満の場合には、非水電解液の十分な電気伝導性等の電気特性を確保することができないことがある一方、1.5 molを超える場合には、非水電解液の粘度が上昇し、急速充放電特性や低温特性が損なわれることがある。

本発明の非水電解液電気二重層キャパシタの電解液は、支持塩及び上記式(I)で表されるホスファゼン誘導体の他、非プロトン性有機溶媒を含んでもよい。非プロトン性有機溶媒は、電気特性の点から、低粘度で電気伝導率の高いものが良い。

上記非プロトン性有機溶媒としては、特に制限はないが、例えば、エーテル化合物、エステル化合物、ニトリル化合物等が挙げられる。具体的には、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジフェニルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、アセトニトリル等が好適に挙げられる。これらの中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル化合物、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状エステル化合物、1,2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテル化合物等が好適である。

。環状のエステル化合物は、比誘電率が高く支持塩の溶解能に優れる点で、また、鎖状のエステル化合物及びエーテル化合物は、低粘度であるため電解液の低粘度化の点で好適である。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。非プロトン性有機溶媒の25℃における粘度としては、特に制限はないが、5 mPa・s (cP) 以下が好ましく、3.0 mPa・s (cP) 以下がより好ましい。

本発明の非水電解液電気二重層キャパシタの電解液の25℃における粘度は、1.0～5.0 mPa・s (cP) が好ましく、1.0～4.0 mPa・s (cP) が更に好ましい。該電解液には、上記ホスファゼン誘導体が含まれるため粘度が低く、そのため、該電解液を用いた本発明の非水電解液電気二重層キャパシタは、電気伝導率が高く、急速放電特性及び急速充電特性に優れる。

本発明の非水電解液電気二重層キャパシタの電解液中の上記ホスファゼン誘導体の含有量は、該電気二重層キャパシタのハイレート特性（急速充放電特性）を好適に向上する観点から、1.0体積%以上が好ましい。上記ホスファゼン誘導体の含有量が、前記数値範囲内であれば、好適に電気二重層キャパシタのハイレート特性を向上させることができる。また、該ホスファゼン誘導体は粘度が低いだけでなく、セパレーターや電極へのぬれ性が高いため、この効果も電池特性の向上に反映される。

本発明の非水電解液電気二重層キャパシタの電解液中の上記ホスファゼン誘導体の含有量は、電解液に「耐劣化性」を好適に付与し得る観点から、2体積%以上が好ましい。上記ホスファゼン誘導体の含有量が、前記数値範囲内であれば、好適に劣化を抑制することができる。ここで、「劣化」とは、電解液及び支持塩の分解又は反応に伴う化合物の生成による、電極及びその周辺部材の腐食、及びそれに伴う支持塩の濃度減少をいい、該劣化防止の効果を下記安定性評価方法により評価した。

—安定性評価方法—

(1) 先ず、支持塩を含む非水電解液を調製後、水分率を測定する。次に、NMR、GC-MSにより、非水電解液中のフッ化水素の濃度を測定する。更に、目視により非水電解液の色調を観察した後、電気伝導性を測定する。

(2) 上記非水電解液を2ヶ月間グローブボックス内で放置した後、再び、水分率、フッ化水素の濃度を測定し、色調を観察し、電気伝導性を測定し、得られた数値の変化により安定性を評価する。

また、本発明の非水電解液電気二重層キャパシタの電解液中の上記ホスファゼン誘導体の含有量は、電解液に「難燃性」を付与する観点から、5体積%以上が好ましい。更に、該含有量は、電解液に「不燃性」を付与する観点から、10体積%以上が好ましい。上記ホスファゼン誘導体の含有量が5体積%以上であれば、電解液が難燃性になり、10体積%以上であれば、電解液が不燃性になる。ここで、難燃性・不燃性は、UL94HB法に準拠する方法で定義されるものであり、不燃性石英ファイバーに1.0mLの電解液を染み込ませ127mm×12.7mmの試験片を作製し、該試験片を大気環境下で着火した際、着火した炎が装置の25mmラインまで到達せず、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を難燃性ありとし、着火が認められなかった場合（燃焼長0mm）を不燃性ありとしたものである。なお、本発明において、不燃性及び難燃性はJIS K 7201に準拠した酸素指数測定によっても評価した。

ここで、酸素指数とは、JIS K 7201に規定の所定の試験条件下において、材料が燃焼を持続するのに必要な体積パーセントで表される最低酸素濃度の値をいい、酸素指数が低いことは発火・引火の危険性が高いことを意味し、反対に酸素指数が高いことは発火・引火の危険性が低く、「安全性が高い」ことを意味する。大気条件下では酸素指数は20.2体積%に相当するため、酸素指数が20.2体積%の電解液は大気中で燃焼することを意味する。本発明者らの検討の結果、酸素指数が23体積%以上の電解液は上記UL94HB法に準拠する方法で定義される難燃性を有し、酸素指数が25体積%以上の電解液は上記UL9

4HB法に準拠する方法で定義される不燃性を有することが分かったため、本発明では、難燃性・不燃性を酸素指数測定により評価した。

本発明の非水電解液電気二重層キャパシタを構成する正極としては、特に制限はないが、通常、炭素系の分極性電極が好ましい。該分極性電極としては、通常、比表面積及びかさ比重が大きく、電気化学的に不活性で、抵抗が小さい等の特性を有する電極が好ましい。該分極性電極は、一般的には、活性炭を含有し、必要に応じて導電剤やバインダー等のその他の成分を含有する。

上記正極に用いる活性炭の原料としては、特に制限はなく、例えば、フェノール樹脂の他、各種の耐熱性樹脂、ピッチ等が好適に挙げられる。耐熱性樹脂としては、例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ビスマレイミドトリアジン、アラミド、フッ素樹脂、ポリフェニレン、ポリフェニレンスルフィド等の樹脂が好適に挙げられる。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。上記活性炭の形体としては、より比表面積を高くして、非水電解液電気二重層キャパシタの充電容量を大きくする点から、粉末状、繊維布状等の形体が好ましい。また、これらの活性炭は、電気二重層キャパシタの充電容量をより高くする目的で、熱処理、延伸成形、真空高温処理、圧延等の処理がなされていてもよい。

上記正極に用いる導電剤としては、特に制限はないが、黒鉛、アセチレンブラック等が挙げられる。また、上記正極に用いるバインダーの材質としては、特に制限はないが、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等の樹脂が挙げられる。

本発明の非水電解液電気二重層キャパシタを構成する負極としては、前記正極と同様の分極性電極が好適に挙げられる。

本発明の非水電解液電気二重層キャパシタは、上述した正極、負極、電解液の他、セパレーター、集電体、容器等を備えるのが好ましく、更に通常電気二重層

キャパシタに使用されている公知の各部材を備えることができる。ここで、セパレーターは、非水電解液電気二重層キャパシタの短絡防止等を目的として、正負電極間に介在される。該セパレーターとしては、特に制限はなく、通常、非水電解液電気二重層キャパシタのセパレーターとして用いられる公知のセパレーターが好適に用いられる。セパレーターの材質としては、例えば、微多孔性フィルム、不織布、紙等が好適に挙げられる。具体的には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の合成樹脂製の不織布、薄層フィルム等が好適に挙げられる。これらの中でも、厚さ20～50 μ m程度のポリプロピレン又はポリエチレン製の微孔性フィルムが特に好適である。

前記集電体としては、特に制限はなく、通常非水電解液電気二重層キャパシタの集電体として用いられる公知のものが好適に用いられる。該集電体としては、電気化学的耐食性、化学的耐食性、加工性、機械的強度に優れ、低コストであるものが好ましく、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、導電性樹脂等の集電体層等が好ましい。

前記容器としては、特に制限はなく、通常非水電解液電気二重層キャパシタの容器として用いられる公知のものが好適に挙げられる。該容器の材質としては、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、導電性樹脂等が好適である。

本発明の非水電解液電気二重層キャパシタの形態としては、特に制限はなく、シリンダ型（円筒型、角型）、フラット型（コイン型）等の公知の形態が、好適に挙げられる。これらの非水電解液電気二重層キャパシタは、例えば、電気自動車の補助電源や、種々の電子機器、産業用機器、航空用機器等のメモリーバックアップ用や、玩具、コードレス用機器、ガス機器、瞬間湯沸し機器等の電磁ホールド用や、腕時計、柱時計、ソーラ時計、AGS腕時計等の時計用の電源等として好適に用いられる。

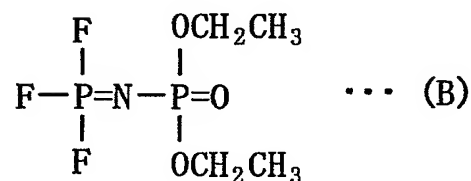
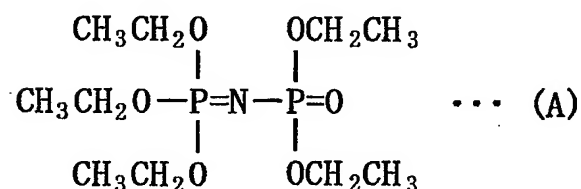
本発明の非水電解液電気二重層キャパシタにおいて、前記電解液の導電率（電気伝導度）は、1.0mol/L濃度の支持塩溶解液の導電率で5.0mS/cm以

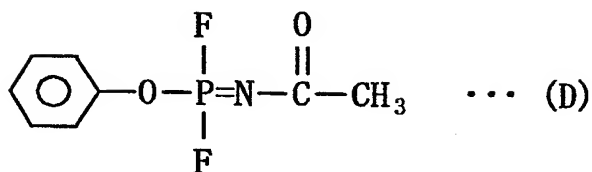
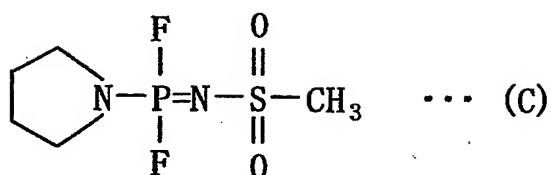
上であり、10 mS/cm以上であるのが好ましい。本発明の非水電解液電気二重層キャパシタは、このように導電率が従来に比べて高いため、ハイレート特性（急速充放電特性）に優れる。なお、前記導電率は、電気二重層キャパシタに、5 mAの定電流を印加しながら、導電率計〔商品名：CDM210、ラジオメータートレーディング（株）製〕で測定して得られた値である。

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

<実施例>

表1に示すホスファゼン誘導体を用い、テトラエチルアンモニウムフルオロボレート $[(C_2H_5)_4N \cdot BF_4]$ （四級アンモニウム塩）の飽和溶解量、並びに、粘度を25℃で測定した。結果を表1に示す。なお、表1中、ホスファゼンAは下記式(A)で示される化合物であり、ホスファゼンBは下記式(B)で示される化合物であり、ホスファゼンCは下記式(C)で示される化合物であり、ホスファゼンDは下記式(D)で示される化合物であり、以下に示す方法で合成した。





(ホスファゼン誘導体Aの合成方法)

前記式(I)においてXが式(IA)で表され、 R^1 及び R^2 が総てC1で、Yが酸素である化合物を、トルエン溶媒下、 -40°C の温度条件でナトリウムエトキシドと反応させた後、分子蒸留を行うことにより、精製したホスファゼン誘導体Aを得た。

(ホスファゼン誘導体Bの合成方法)

三フッ化二塩化リン (PCl_2F_3) を室温条件、無溶媒でジエチルホスホリルアミドと反応させた後、分子蒸留を行うことにより、精製したホスファゼン誘導体Bを得た。

(ホスファゼン誘導体Cの合成方法)

三フッ化二塩化リン (PCl_2F_3) を室温条件、無溶媒でメタンサルホンアミドと反応させることにより、前記式(I)においてXが式(IB)で表され、 R^1 が総てフッ素で、 R^3 がメチル基である化合物を得た。次に、この化合物をトルエン溶媒下、室温条件でピロリジンと反応させた後、分子蒸留を行うことにより、精製したホスファゼン誘導体Cを得た。

(ホスファゼン誘導体Dの合成方法)

三フッ化二塩化リン (PCl_2F_3) を室温条件、無溶媒でアセトアミドと反応させることにより、前記式(I)においてXが式(IC)で表され、 R^1 が総てフッ素で、 R^4 がメチル基である化合物を得た。次に、この化合物に、アセトニトリル溶媒下、 -40°C の温度条件でナトリウムフェノキシドを添加し、分子蒸留を行うことにより、精製したホスファゼン誘導体Dを得た。

表1

	飽和溶解量 (mol/L)	粘度 (mPa·s)
ホスファゼンA	2.0	5.8
ホスファゼンB	3.0	3.8
ホスファゼンC	3.0	3.3
ホスファゼンD	3.0	2.9

表1から、式(I)で表されるホスファゼン誘導体は、従来用いられていたホスファゼン誘導体Aよりも支持塩の溶解能力に優れ、また、粘度も低いことが分かる。

次に、表2に示す配合処方 of 電解液を調製し、該電解液の粘度を 25°C で測定し、また、下記の方法で酸素指数を測定した。

—酸素指数測定法—

JIS K 7201に準じて、限界酸素指数を測定した。試験片は、 SiO_2 シート（石英濾紙、不燃性） $127\text{mm} \times 12.7\text{mm}$ をU字型のアルミ箔で補強して自立可能とし、該 SiO_2 シートに前記電解液 1.0mL を含浸して作製した。この試験片を試験片支持具に垂直に、燃焼円筒（内径 75mm 、高さ 450mm 、直径 4mm のガラス粒を底部から $100 \pm 5\text{mm}$ の厚さに均等に満たし金属製の網をその上に置いたもの）の上端部から 100mm 以上の距離に位置するように取り付けた。次に、燃焼円筒に酸素（JIS K 1101又はこれと同

等以上のもの)及び窒素(J I S K 1107の2級又はこれと同等以上のもの)を流し、試験片を空気中で点火し(熱源はJ I S K 2240の1種1号)、燃焼状態を調べた。但し、燃焼円筒内の総流量は11.4 L/minである。この試験を3回行い、その平均値を求めた。

なお、酸素指数とは、J I S K 7201規定の所定の試験条件下において、材料が燃焼を持続するのに必要な容量パーセントで表される最低酸素濃度の値をいい、本願の限界酸素指数は、試験片の燃焼時間が3分以上継続して燃焼するか又は着炎後の燃焼長さが50 mm以上燃え続けるのに必要な最低の酸素流量とそ
のときの窒素流量から算出した。

式：酸素指数＝[酸素流量]／([酸素流量]+[窒素流量])×100(体積%)

上記電解液を用い、下記の方法で非水電解液電気二重層キャパシタを作製した。次に、得られた電気二重層キャパシタについて、下記評価の方法により、電気伝導性、安定性、低温特性、耐劣化性を測定・評価した。これらの結果を表2及び3に示す。

(電気二重層キャパシタ作製法)

活性炭(商品名：K u r a c t i v e - 1 5 0 0、クラレケミカル社製)、アセチレンブラック(導電剤)及びポリテトラフルオロエチレン(P T F E)(バインダー)を、それぞれ、質量比(活性炭／アセチレンブラック／P T F E)で8／1／1となるように混合し、混合物を得た。得られた混合物の100 mgを採取し、これを20 mm φの耐圧カーボン製容器に入れて、圧力150 k g f / c m²、常温の条件下で圧粉成形し、正極及び負極(分極性電極)を作製した。得られた正極及び負極と、アルミニウム金属板(集電体)(厚み：0.5 mm)と、ポリプロピレン／ポリエチレン板(セパレーター)(厚み：25 μm)とを用いてセルを組み立て、真空乾燥によって十分に乾燥させた。該セルを前記電解液で含浸し、非水電解液電気二重層キャパシタを作製した。

—電気伝導性の測定—

得られた電気二重層キャパシタに、5 mAの定電流を印加しながら、導電率計〔商品名：CDM210、ラジオメータートレーディング（株）製〕を用いて電気伝導性を測定した。結果を表1に示す。

—安定性の評価—

得られた非水電解液電気二重層キャパシタについて、初期及び1000サイクル充電・放電後の内部抵抗を測定し、長期安定性の評価とした。ここで、内部抵抗（ Ω ）は、公知の内部抵抗の測定方法、例えば、充放電曲線を測定し、その際、充電停止（Charge Rest）又は放電停止（Discharge Rest）に伴う電位のふれ幅を測定する方法により得ることができる。

—低温特性の評価—

上記電気二重層キャパシタを -20°C においた際の内部抵抗を、インピーダンスアナライザーにより測定した。

—耐劣化性の評価—

得られた非水電解液について、前述の安定性評価方法と同様に、非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の水分率（ppm）、フッ化水素濃度（ppm）、電気伝導性を測定・算出し、耐劣化性の評価を行った。また、非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の非水電解液の色調変化を目視により観察した。

表2

	電解液				粘度 (mPa·s)	酸素指数 (体積%)	導電率 (mS/cm)	キャパシタの安定性		低温特性
	非プロトン性 有機溶媒 (体積%)	ホスファゼン (体積%)	支持塩 (mol/L)					初期の 内部抵抗 (Ω)	1000サイク ル後の 内部抵抗 (Ω)	
従来例	GBL *1 90	ホスファゼンA 10	(C ₂ H ₅) ₄ N·BF ₄ 1.0		4.5	22.6	9.5	0.18	0.19	-20°Cで の内部抵 抗(Ω)
実施例1	GBL 90	ホスファゼンB 10	(C ₂ H ₅) ₄ N·BF ₄ 1.0		4.1	24.8	11.2	0.13	0.13	
実施例2	GBL 90	ホスファゼンC 10	(C ₂ H ₅) ₄ N·BF ₄ 1.0		4.0	25.2	11.7	0.12	0.12	
実施例3	GBL 90	ホスファゼンD 10	(C ₂ H ₅) ₄ N·BF ₄ 1.0		3.9	25.0	14.0	0.10	0.11	

*1 γ-ブチロラクトン

表3

	耐劣化性の評価							
	初期				2ヶ月放置後			評価
	導電率 (mS/cm)	HF濃度 (ppm)	水分率 (ppm)	導電率 (mS/cm)	HF濃度 (ppm)	水分率 (ppm)	色調変化	
従来例	0.18	0	2	0.18	0	2	なし	○:良好
実施例1	0.13	0	2	0.13	0	2	なし	◎:極めて良好
実施例2	0.12	0	2	0.12	0	2	なし	◎:極めて良好
実施例3	0.10	0	1	0.10	0	1	なし	◎:極めて良好

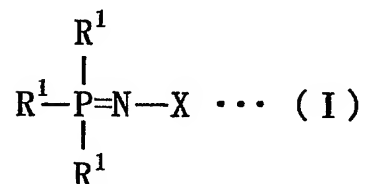
表 2 から、本発明の非水電解液電気二重層キャパシタの電解液は、従来例の電解液よりも粘度が低く、該電解液を用いた本発明の非水電解液電気二重層キャパシタは、従来例の電池よりも導電率が高いことが分かる。そのため、本発明の非水電解液電気二重層キャパシタは、急速充電特性及び急速放電特性に優れる。また、本発明の非水電解液電気二重層キャパシタは、電気二重層キャパシタとしての特性及び耐劣化性が、従来例の電池と同等以上である。また、本発明の非水電解液電気二重層キャパシタの電解液は、酸素指数が高く、電解液の安全性が高いことも分かる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、支持塩溶解能力が高く且つ粘度が低い電気二重層キャパシタの非水電解液用添加剤を提供することができる。また、該添加剤を電解液に添加した本発明の非水電解液電気二重層キャパシタは、電気伝導率が高く、急速放電特性及び急速充電特性に優れる。

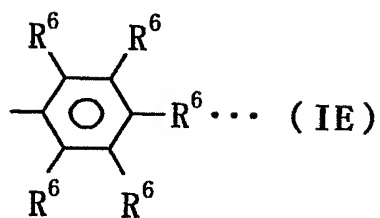
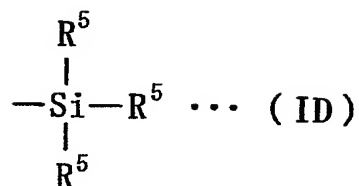
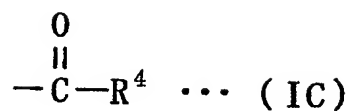
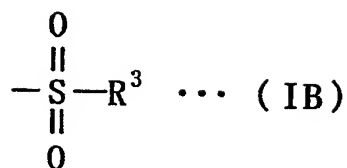
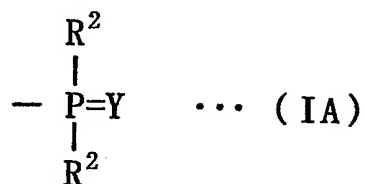
請 求 の 範 囲

1. 下記式(I)で表されるホスファゼン誘導体よりなる電気二重層キャパシタの非水電解液用添加剤。



(式中、 R^1 は、それぞれ独立してハロゲン元素又は一価の置換基を表し；
Xは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素及び硫黄からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。)

2. 前記式(I)の R^1 の少なくとも1つがハロゲンであることを特徴とする請求項1に記載の電気二重層キャパシタの非水電解液用添加剤。
3. 前記ハロゲンがフッ素であることを特徴とする請求項2に記載の電気二重層キャパシタの非水電解液用添加剤。
4. 前記式(I)の R^1 が、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキル基、アリール基、アシル基、アミノ基、アルキルチオ基及びアリールチオ基の何れかであることを特徴とする請求項1に記載の電気二重層キャパシタの非水電解液用添加剤。
5. 前記式(I)のXが、下記式(IA)、式(IB)、式(IC)、式(ID)及び式(IE)の何れかで表されることを特徴とする請求項1に記載の電気二重層キャパシタの非水電解液用添加剤。



[式(IA)、式(IB)、式(IC)、式(ID)及び式(IE)において、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立してハロゲン元素又は一価の置換基を表し； Y は、酸素、硫黄、又は炭素、ケイ素、窒素及びリンからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。]

6. 請求項1～5の何れかに記載の電気二重層キャパシタの非水電解液用添加

剤及び支持塩を含有する非水電解液と、正極と、負極とを備えた非水電解液電気二重層キャパシタ。

7. 前記非水電解液中の前記ホスファゼン誘導体の含有量が1.0体積%以上である請求項6に記載の非水電解液電気二重層キャパシタ。
8. 前記非水電解液中の前記ホスファゼン誘導体の含有量が2体積%以上である請求項7に記載の非水電解液電気二重層キャパシタ。
9. 前記非水電解液中の前記ホスファゼン誘導体の含有量が5体積%以上である請求項8に記載の非水電解液電気二重層キャパシタ。
10. 前記非水電解液中の前記ホスファゼン誘導体の含有量が10体積%以上である請求項9に記載の非水電解液電気二重層キャパシタ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16585

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01G9/038

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01G9/038

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-217157 A (Bridgestone Corp.), 10 August, 2001 (10.08.01), Full text; all drawings & US 6469888 B1	1-10
X	JP 2001-217153 A (Bridgestone Corp.), 10 August, 2001 (10.08.01), Full text; all drawings & US 6452782 B1	1-10
Y	WO 2001/39314 A1 (Bridgestone Corp.), 31 May, 2001 (31.05.01), Full text; all drawings & EP 1253662 A1	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 April, 2004 (02.04.04)

Date of mailing of the international search report
20 April, 2004 (20.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16585

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, Y	JP 2004-055208 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 19 February, 2004 (19.02.04), Claims; Par. Nos. [0039] to [0043] (Family: none)	1-10
A	WO 2000/33410 A (Sony Corp.), 08 June, 2000 (08.06.00), Full text; all drawings & US 6475679 B1 & EP 1052720 A1	1-10
A	JP 2000-030740 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 28 January, 2000 (28.01.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 9/038

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 9/038

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-217157 A (株式会社ブリヂストン) 2001.08.10, 全文, 全図 & US 6469888 B1	1-10
X	JP 2001-217153 A (株式会社ブリヂストン) 2001.08.10, 全文, 全図 & US 6452782 B1	1-10
Y	WO 2001/39314 A1 (株式会社ブリヂストン) 2001.05.31, 全文, 全図 & EP 1253662 A1	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.04.2004

国際調査報告の発送日

20.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

桑原 清

5R

9375

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EY	JP '2004-055208 A (日本電池株式会社) 2004. 02. 19, 特許請求の範囲, [0039]-[0043] (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2000/33410 A (ソニー株式会社) 2000. 06. 08, 全文, 全図 & US 6475679 B1 & EP 1052720 A1	1-10
A	JP 2000-030740 A (株式会社豊田中央研究所) 2000. 01. 28, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10